

УДК 669.18.046:621.746.56

## **РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОСТАВОВ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛА ВО ВРЕМЯ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ**

Левицкая Т. А.<sup>1</sup>

Разработка новых составов ШОС, путем полной или частичной замены импортных и экологически опасных компонентов на отходы собственного или другого производства, весьма актуальна и относится к приоритетному направлению развития науки и техники «Экологически чистая энергетика и ресурсосберегающие технологии».

На основании обзора научно-технической литературы установлена необходимость в корректировке или полной замене применяемой на ведущих металлургических предприятиях Украины, в том числе и ОАО «МК»Азовсталь», порошкообразной ШОС на цементной основе, которая показала недостаточную эффективность в условиях существенного изменения температурного режима, связанного с разливкой некоторых видов стали. Особенно это актуально в связи с наметившейся тенденцией использования во время разливки стали готовых дорогостоящих импортных ШОС, что ухудшает конъюнктурные возможности отечественного производителя.

Цель работы– разработка новых составов шлакообразующих смесей для защиты металла во время непрерывной разливки стали обладающих определенными качествами с применением усовершенствованных методов определения поверхностных и вязкостно-плакостных свойств.

На первом этапе усовершенствованы методы исследования поверхностных и вязкостно-плакостных свойств шлакообразующих смесей с применением современных способов обработки информации, возможностей персонального компьютера (ПК) и методов вычислительной математики.

Наиболее эффективным методом исследования поверхностных свойств высокотемпературных расплавов является метод лежащей капли. Дальнейшее развитие метода связано с анализом оцифрованного изображения капли и полной автоматизацией расчетов с помощью компьютера. Естественно, что переход к цифровой технике и частичной автоматизации эксперимента должен сопровождаться соответствующими изменениями методик расчета и подходов к их реализации. Проведение экспериментальных исследований плотности и поверхностных свойств металлургических расплавов осуществлялось на установке, снабженной оптической системой, в которой оптическое изображение

---

<sup>1</sup>ГВУЗ «ПГТУ», Мариуполь, Украина

исследуемого объекта формируется горизонтальным оптическим микроскопом Stemi SV 11 и с помощью черно-белой видеокамеры SONY SPT-M308CE передается в виде аналогового сигнала на плату захвата изображения (frame grabber) DATA TRANSLATION (DT-3155). Оцифрованное изображение помещается в память компьютера для дальнейшей обработки. Одним из наиболее важных этапов анализа является сегментация. Поэтому возникла необходимость проанализировать известные методы сегментации и выбрать наиболее приемлемый для анализа оцифрованного изображения лежащей капли. Нами были рассмотрены глобальный и локальный методы пороговой обработки, и как установлено, данные методы оказались малопригодными при определении профиля лежащей капли вблизи зоны трехфазного контакта.

Для повышения точности результатов исследования применяли запатентованный способ контроля симметричности капли [1] и способ определения краевого угла смачивания, в котором явления, вызывающие гистерезис, сведены к минимуму [2]. Расчет поверхностного натяжения осуществлялся с применением усовершенствованных методик, которые позволили полностью автоматизировать процесс расчета [3-5]

Для исследования вязкостно-плавкостных свойств шлаковых расплавов использовали метод вибротермографирования, разработанный в проблемной лаборатории ПГТУ, который объединяет вибрационный способ вискозиметрии и безэталонный вариант дифференциально-термического анализа (ДТА), реализуемые синхронно в одной измерительной ячейке [6].

Составы ШОС с пониженной температурой плавления первоначально предполагалось получить путем простой корректировки применяемых смесей на основе шлакопортландцемент марок «300» и «400», изменяя лишь соотношение между входящими в них компонентами. Однако эти попытки не привели к желаемым результатам. После анализ химического состава промышленных ШОС отечественных и зарубежных фирм было принято решение исключить из состава нефелин, увеличив долю силикатной глыбы и содержание цемента. Экспериментально подобрали трехкомпонентную смесь (ШОС 5а), состоящую из 55 % цемента марки «400», 29 % силикатной глыбы и 16 % плавикового шпата, имеющую характеристики по температуре плавления, поверхностному натяжению и вязкости не сильно отличающиеся и от шлака образцовой смеси (цемент марки «300» – 44,5 %, плавиковый шпат – 26,5 %, силикатная глыба – 7 %, нефелин – 22 %). Поверхностное натяжение смеси ШОС 5а, краевой угол смачивания, работа когезии и адгезии, межфазное натяжение и коэффициента растекания этого шлака на сталях 09Г2С (в числителе) и Е-32 (в знаменателе) при 1600°С представлены в табл. 1.

Таблица 1 Данные по смеси ШОС 5а

$\theta$ , град	$\sigma_{шл}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{м-шл}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_k$ , мДж/м <sup>2</sup>	$S_{расп}$ , мДж/м <sup>2</sup>
56°45'/61°35'	290	1366/1355	429/405	580	-151/-175

Экспериментально подтверждено, что полное исключение нефелина из ШОС на цементной основе позволило при определенных сочетаниях остальных компонентов смеси и введении в нее некоторого количества добавок, содержащих Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MnO получить новые составы шлакообразующих смесей с более низкими значениями вязкости и температуры плавления. Так, например, при введении в безнефелиновую смесь борного ангидрида B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 5 % (мас) температура ее плавления снизилась на ~ 39 °С, а вязкость при 1300 °С – на 0,03 Па·с, при введении кальцинированной соды Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в количестве 6 % (мас) температура ее плавления снизилась на ~ 75 °С, а вязкость при 1300 °С – на 0,16 Па·с. Для разработки смеси, используемой в дальнейшем в промышленных масштабах, в качестве флюсующих добавок были взяты шлаки производства марганцевых сплавов, имеющиеся на комбинате в достаточных количествах. Для решения этой задачи с проведением минимального числа экспериментов применили метод последовательного симплекс планирования, в котором за параметр оптимизации приняли температуру начала течения шлака при охлаждении расплава со скоростью 10 °С/мин. При этом для сокращения вариантности исследуемых смесей без графита, в каждой из них сохраняли неизменным (20 % мас.), количество плавикового шпата. При таком содержании плавикового шпата исследовали порошковые смеси, в состав которых включали или только основной шлак ферромарганцевого производства, или только кислый шлак силико-марганца. Варьируемыми факторами избрали массовые доли цемента и силикатной глыбы, что позволило провести симплекс планирование с применением двумерного симплекса в виде правильного треугольника.

После проведения трёх опытов исходного симплекса осуществили перемещение исходного симплекса в факторном пространстве, применяя для каждого симплекса следующее правило отображения точки, которая отвечала наиболее высокому значению параметра оптимизации

Применяя стандартные процедуры метода последовательного симплекс планирования, для достижения минимального значения температуры начала течения потребовалось провести еще 6 опытов и два контрольных эксперимента. Минимальное значение  $T_{н.т.}$  показал шлак из смеси, составленной из 34 % цемента, 24 % основного шлака, 22 % силикатной глыбы и 20 % плавикового шпата [7]. Полученные для этой специальной смеси (обозначаемой далее, как ШОС «Оп-1») термограмма и политерма вязкости в условиях охлаждения приведены на рисунке 1, где они сопоставлены с соответствующими кривыми для применяемой на комбинате ШОС-5. Стоимость ШОС без нефелина может быть снижена ещё более при замене цемента в смеси доменным шлаком. Минимальное значение  $T_{н.т.}$  показал шлак (ШОС «Оп-1а») из смеси: 33 % доменный шлак, 30 % основной шлак, 17 % силикатная глыба и 20 % плавиковый шпат [8]. Так же была предпринята попытка получить на базе ШОС 5а более легкоплавкую смесь, вводя в неё вместо нефелинового концентрата кислый шлак производства Si-Mn [9]. Однако, в этом случае, наиболее низкоплавкая смесь, которая получила обозначение «Оп-2», имеющая следующий компонентный состав: 35,5 % доменный шлак, 28 % кислый шлак производства Si-Mn, 16,5 % силикатная глыба и 20 % плавиковый шпат имела по результатам вибротермографирования температуру начала течения только  $\approx 1140$  °С. К тому же эта смесь, которая получила обозначение «Оп-2» образует более вязкий шлак, чем смесь «Оп-1», во всем интервале температур жидкого состояния, что можно объяснить пониженным содержанием в ней оксидов щелочных металлов и меньшей её основностью.

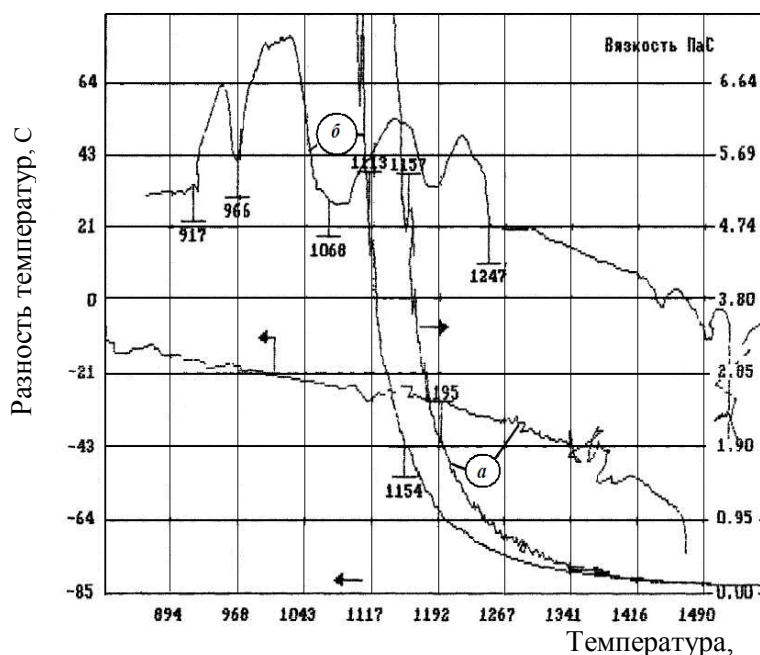


Рис. 1 – Политермы вязкости и термограммы, полученные при вибротермографировании шлаков из ШОС-5(а) и ШОС "Оп-1"(б) без

С целью сравнения в таблице 2 приводятся вязкостно–плавкостные свойства вышеперечисленных смесей.

Таблица 2 Вязкостно-плавкостные свойства шлаков

Шлак из смеси	Температура начала течения, °С	Вязкость шлака (Па·с) при температурах, °С				Температура шлака при вязкости 2 Па·с
		1500	1400	1300	1200	
ШОС–5	1157	0,12	0,21	0,49	1,96	1195
ШОС «Оп–1»	1113	0,12	0,21	0,41	0,95	1154
ШОС»Оп–1а»	1120	0,14	0,21	0,46	1,20	1166
ШОС»Оп–2»	1140	0,14	0,21	0,48	1,50	

Шлак из ШОС «Оп–1» показал достаточно высокие вязкостно–плавкостные свойства, удовлетворяющие условиям поставленной задачи: температуры её плавления и начала течения на 40–45 °С ниже, чем у шлака из смеси № 5, а вязкость при температурах жидкой стали у них одинакова, однако ниже 1300 °С шлак из опытной смеси оказывается менее вязким, что должно повысить эффективность его «смазывающего» действия в нижней части кристаллизатора и снизить усилие вытягивания из кристаллизатора непрерывнолитой заготовки. Одновременно с этим опытная смесь благодаря замене нефелинового концентрата, импортируемого из России, основным шлаком производства Fe–Mn на Никопольском ферросплавном заводе оказывается несколько дешевле ШОС–5, а благодаря меньшему содержанию плавикового шпата при одинаковой концентрации графита – более безопасной в санитарно–экологическом отношении.

С целью улучшить работу опытной смеси при пониженных скоростях разливки её состав был скорректирован: 28 % цемента марки «400», 22 % основного шлака, 20 % силикатной глыбы, 18 % плавикового шпата и 12 % аморфного графита. Эта корректировка не отразилась на ее вязкостных характеристиках при температурах выше 1300 °С.

Данная смесь [10] испытана при непрерывной разливке 33 плавок малоуглеродистых и низколегированных марок стали в условиях валового производства с использованием, как в кристаллизаторе, так и в промковше. Сравнительными испытаниями, проведенными с поручьевым контролем качества листового проката из слябов от опытных плавок, подтверждены преимущества ШОС «Зоп» перед ШОС-6, применявшейся на опытных плавках в параллельных ручьях. К ним относятся: 1) более глубокое (по высоте кристаллизатора) проникновение прослойки жидкого шлака, на что указывают меньшее среднее усилие вытягивания непрерывно-литой заготовки из кристаллизатора и отсутствие случаев зависания корочки сляба в процессе разливки; 2) более высокая ассимилирующая способность шлакообразующегося из смеси в кристаллизаторе, по отношению к

глиноземсодержащим неметаллическим включениям, находящимся в жидкой стали, о чем свидетельствуют большая степень его обогащения глиноземом и соответственно меньшее количество оксидных НВ в пробах металла, отобранных из кристаллизатора; 3) меньшая окислительная способность шлака из опытной смеси, обеспечивающая более высокую стабильность химического состава разливаемой стали в кристаллизаторе; 4) повышение качества непрерывно-литых заготовок, что проявилось в снижении более чем в 2 раза отбраковки слэбов по поверхностным дефектам и относительного количества листового проката, отсортированного и забракованного по поверхностным и внутренним дефектам; 5) снижение токсичности и улучшение санитарно-экологических условий труда разлильщиков благодаря уменьшенному содержанию плавикового шпата в смеси и намного меньшему содержанию оксидов марганца.

**Список использованных источников:**

1. Пат. 70584 А Україна, МПК<sup>5</sup> G 01 13/00. Спосіб визначення геометричних параметрів краплі для розрахунку поверхневого натягу, щільності і крайового кута змочування металевих розплавів / Харлашин П. С., Левицька Т. О. – № 20031201417; заявл. 11.12.03; опубл. 15.10.04, Бюл. № 10.
2. Пат. 70808 А Україна, МПК<sup>5</sup> G 01 13/00 (2006.01). Спосіб визначення крайового кута змочування промислових металургійних розплавів / Харлашин П. С., Левицька Т. О.; заявник та власник Приазов. держ. техн. ун-т. – № 20031212866; заявл. 29.12.2003; опубл. 15.10.2004, Бюл. № 10.
3. Харлашин П. С. Применение численных методов расчета на ЭВМ плотности и поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов при высоких температурах / П. С. Харлашин, Т. А. Левицкая // Известия вузов. Чер. металлургия. – 2006. – N 2. – С. 3–6.
4. Харлашин П. С. Алгоритм расчета поверхностного натяжения расплавов по форме неподвижной капли / П. С. Харлашин, Т. А. Левицкая // Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту : зб. наук. пр. – Маріуполь, 2004. – Вип. 14. – С. 49–53.
5. Харлашин П. С. Исследование поверхностных и вязкостно–плавкостных свойств шлакообразующих смесей на основе цемента, используемых при непрерывной разливке стали / П. С. Харлашин, Т. А. Левицкая // Вісник Приазовського державного технічного університету : зб. наук. пр. – Маріуполь, 2005. – Вип. 15, Ч. 1. – С. 56–60.
6. Гладкий В. Н. Вискозиметрия металлургических расплавов / В. Н. Гладкий. – М. : Металлургия, 1989. – 96 с.

7. Харлашин П. С. Защитная шлакообразующая смесь оптимального состава с пониженной температурой плавления для непрерывной разливки стали / П. С. Харлашин, Т. А. Левицкая // Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту : зб. наук. пр. – Маріуполь, 2006. – Вип. 16. – С. 41–46/
8. Пат. 21384 Україна, МПК<sup>5</sup> В 22 D 11/00 (2006.01), С 21 С 5/54 (2006.01). Низькоплавка шлакоутворююча суміш для безупинного розливання сталі / Харлашин П. С., Левицька Т. О.; заявник та власник Приазов. держ. техн. ун-т. – № u200610004; заявл. 18.09.2006; опубл. 15.03.2007, Бюл. № 3.
9. Пат. 12734 Україна, МПК<sup>5</sup> В 22 D 11/00 (2006.01), С 21 С 5/54 (2006.01). Низькоплавна шлакоутворююча суміш для безупинного розливання сталі / Харлашин П. С., Левицька Т. О.; заявник та власник Приазов. держ. техн. ун-т. – № u200509151; заявл. 28.09.2005; опубл. 15.02.2006, Бюл. № 2.